


 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :</b> <b>C09B 43/16, C09D 11/02</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 00/37567</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 29. Juni 2000 (29.06.00)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/09554 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 7. Dezember 1999 (07.12.99)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 58 730.9      18. Dezember 1998 (18.12.98)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> KUNDE, Klaus [DE/DE]; Moltkestrasse 5, D-53819 Neunkirchen-Seelscheid (DE). JÖRSS, Michael-Thomas [DE/DE]; Pappelstrasse 2, D-50169 Kerpen (DE). WILD, Peter [DE/DE]; Droste-Hülshoff-Strasse 2, D-51519 Odenthal (DE).  <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
<b>(54) Title:</b> AZO DYES <b>(54) Bezeichnung:</b> AZOFARBSTOFFE  <div style="text-align: center;"> <p style="text-align: right;">(I)</p> </div> <b>(57) Abstract</b> <p>The invention relates to compounds which in the free acid form have the formula (I) in which the substituents have the meanings given in the description. Said compounds are extremely well suited for use as ink-jet inks.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Verbindungen, die in Form ihrer freien Säuren die Formel (I) besitzen, worin die Substituenten die in der Beschreibung angegebene Bedeutung besitzen, eignen sich hervorragend als Ink-Jet-Farbstoffe.</p>		

### **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

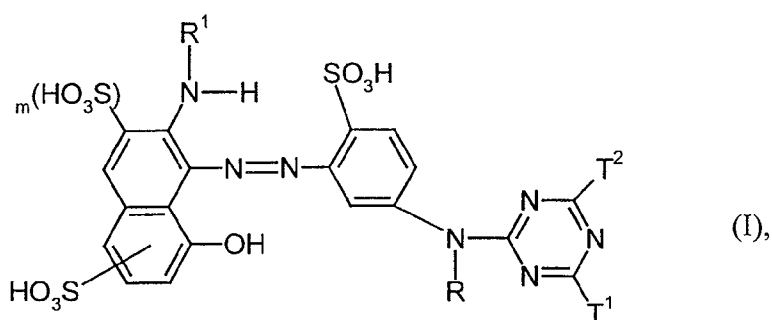
Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Azofarbstoffe

Die Erfindung betrifft neue Azofarbstoffe, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung zum Färben und Bedrucken von Papier sowie anderen Materialien, insbesondere als Farbstoff in Ink Jet-Tinten.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe besitzen in Form ihrer freien Säuren die Formel (I)



R für Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl steht,

R<sup>1</sup> gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl bedeutet,

m 0 oder 1 bedeutet und

T<sup>1</sup> und T<sup>2</sup> unabhängig voneinander für OR<sup>5</sup>, NR<sup>6</sup> R<sup>7</sup> oder SR<sup>8</sup> stehen,

worin

R<sup>5</sup> und R<sup>8</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, durch Sulfo, Carboxy, und/oder Di-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alkylamino substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder

gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Sulfo, F, Br und/oder Cl substituiertes Phenyl bedeuten,

5 R<sup>6</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder gegebenenfalls durch Sulfo, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy, Amino oder mono- oder disubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylamino substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl bedeutet,

10 R<sup>7</sup> unabhängig von R<sup>6</sup> die Bedeutung von R<sup>6</sup> besitzt oder gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Carboxy, Sulfo, F, Cl und/oder Br substituiertes Phenyl oder Naphthyl bedeutet oder

15 R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen Morpholinrest oder einen gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Aminoalkyl substituierten Piperazinrest bilden.

Als beispielhafte Substituenten für gegebenenfalls substituierte Alkylreste kommen beispielsweise in Frage: OH, NR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>, wobei R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl.

20 Als beispielhafte Substituenten für gegebenenfalls substituiertes Phenyl kommen beispielsweise in Frage: C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, COOH, SO<sub>3</sub>H, F, Cl, Br.

Bevorzugte Farbstoffe der Formel (I) sind solche, worin

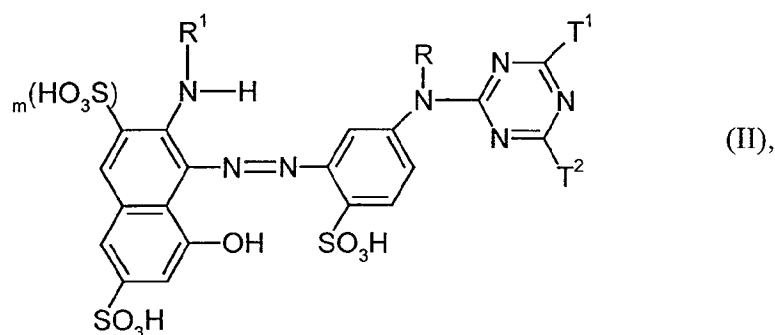
25 R für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl steht,

R<sup>1</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Aminoalkyl, insbesondere durch NR<sup>3</sup>R<sup>4</sup> substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, worin

$R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl und  $C_2$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl stehen, oder gegebenenfalls durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $COOH$ ,  $SO_3H$ ,  $F$ ,  $Cl$  und/oder  $Br$  substituiertes Phenyl bedeuten und

5  $T^1$  und  $T^2$  die oben angegebene Bedeutung besitzen.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), die der Formel (II) entsprechen



10 worin

$R$ ,  $R^1$ ,  $T^1$ ,  $T^2$  und  $m$  die oben angegebenen Bedeutungen haben.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform besitzen die Substituenten der Verbindung der Formeln (I) und (II) folgende Bedeutungen:

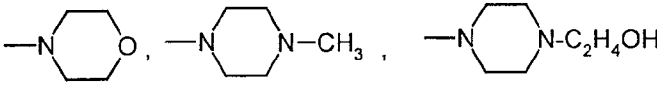
$R^1$  bedeutet vorzugsweise  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$ ,  $C_2H_4OH$ ,  $C_2H_4SO_3H$ ,  $C_3H_6OH$ ,  $C_3H_6SO_3H$ ,  $C_2H_4COOH$ ,  $C_3H_6COOH$ ,  $C_6H_5$ ,  $C_6H_4SO_3H$ ,  $C_6H_4COOH$  oder  $C_2H_4N(CH_3)_2$ ,

20

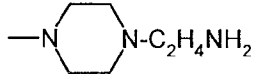
$R$  bedeutet vorzugsweise Wasserstoff,  $CH_3$ ,  $C_2H_5$  oder  $C_2H_4OH$ ,

$R^3$  und  $R^4$  bedeuten unabhängig voneinander vorzugsweise Wasserstoff,  $CH_3$  oder  $C_2H_4OH$ ,

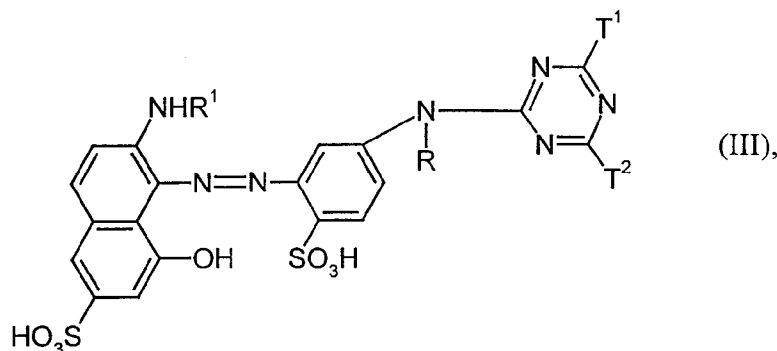
25

- R<sup>5</sup> leitet sich vorzugsweise von folgenden Verbindungen HOR<sup>5</sup> ab: Ethylen- glykol, Isethionsäure (2-Hydroxyethansulfonsäure) oder Wasser,
- R<sup>6</sup> bedeutet vorzugsweise Wasserstoff, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub> oder C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OH,
- R<sup>7</sup> bedeutet vorzugsweise Wasserstoff, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>COOH, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>SO<sub>3</sub>H, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>COOH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH oder
- R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> bilden zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind vorzugs- weise einen Rest der Formel
- 

oder


- R<sup>8</sup> leitet sich vorzugsweise von folgenden Thiolen HSR<sup>8</sup> ab: 2-Mercaptoethanol oder 3-Mercapto-1-propansulfonsäure,
- R<sup>9</sup> bedeutet vorzugsweise Wasserstoff, CH<sub>3</sub> oder C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH,
- T<sup>1</sup> und T<sup>2</sup> leiten sich unabhängig voneinander vorzugsweise von folgenden Aminen T<sup>1</sup>H bzw. T<sup>2</sup>H ab:
- 2-Aminoethanol, 2-Methylaminoethanol, 1-Amino-2-propanol, 2-Amino-1- propanol, Diethanolamin, Taurin, N-Methyltaurin, Glycin, 3-Aminopropan- säure, 3-Dimethylamino-1-propylamin, N-2-Hydroxyethyl-piperazin, N-2- Aminoethylpiperazin, Morpholin, Anilin, Orthanilsäure, Methanilsäure, Sulfanilsäure, Anthranilsäure, 3-Aminobenzoessäure, 4-Aminobenzoessäure oder Ammoniak.

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (III)



worin

5

R Wasserstoff, CH<sub>3</sub> oder C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> bedeutet,

R<sup>1</sup> für CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> oder C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> steht und

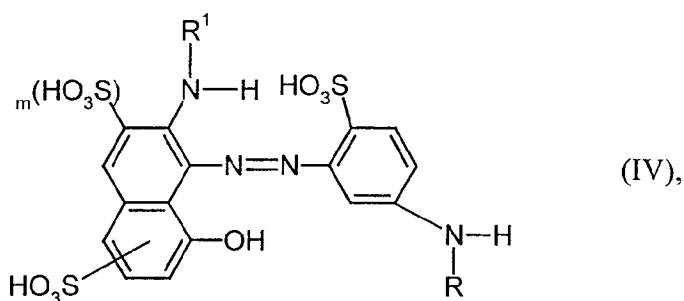
10 T<sup>1</sup> und T<sup>2</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben, vorzugsweise für OH, NH<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH, N(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH)<sub>2</sub>, NHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H oder CH<sub>2</sub>NC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H stehen.

Die Farbstoffe der Formel (I) werden bevorzugt in Form ihrer Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze eingesetzt. Als Ammoniumsalze können insbesondere solche zum Einsatz kommen, bei denen 1 bis 4 Wasserstoffatome durch gleiche oder verschiedene C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl- oder durch Hydroxy- oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxygruppen substituierte C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylreste ersetzt sind. Besonders bevorzugt sind Alkanolammoniumsalze wie Methyldiethanolammonium, Dimethylethanolammonium oder Triethanolammonium und quartäre Ammoniumionen wie Tetramethylammonium oder Tetraethylammonium.

15

20

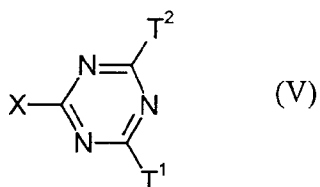
Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I), das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Verbindungen der Formel (IV)



worin

R, R<sup>1</sup> und m die obengenannten Bedeutungen haben,

5 mit Verbindungen der Formel (V)



umsetzt, worin

10 X für Cl oder F steht oder

mit 2,4,6-Trifluor- oder 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazinen umgesetzt und in diesen Umsetzungsprodukten in 4- und/oder 6-Stellung noch befindliche Fluor- bzw. Chloratome durch Umsetzung mit Verbindungen HT<sup>1</sup> und HT<sup>2</sup> in beliebiger Reihenfolge, wobei

15 T<sup>1</sup> und T<sup>2</sup> die obige Bedeutung haben, austauscht.

Die Verbindungen der Formel (IV) sind beispielsweise beschrieben in der DOS 30 22 972 oder können auf analoge Weise erhalten werden. Die Bedingungen für die Umsetzung von Verbindungen der Formel (IV) mit 2,4,6-Trifluor- oder 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin sind ebenfalls bekannt (z.B. DE-A 29 35 681, EP-65 479).

20

Ebenso sind die Bedingungen für die Umsetzung von in 4- und 6-Stellung noch in diesen Triazin-haltigen Umsetzungsprodukten vorhandenen Fluor- bzw. Chloratome



mit NH-, OH- oder SH-haltigen Nukleophilen bekannt (EP-755 984, WO 96/24 635, EP-682 088).

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) können als feste oder flüssige  
5 Farbstoffpräparationen eingesetzt werden. Sie werden vorzugsweise in Form von  
wäßrigen Präparationen, insbesondere von Lösungen eingesetzt. Diese wäßrigen  
Farbstoffpräparationen enthalten im allgemeinen einen oder mehrere Farbstoffe der  
Formel (I), gegebenenfalls geeignete organische Lösungsmittel, worunter auch  
10 hydrotrope Verbindungen zählen können sowie weitere Hilfsmittel und/oder Stabili-  
satoren. Es ist vorteilhaft, die wäßrigen Farbstofflösungen im Zuge der Farbstoff-  
synthese selbst, ohne Zwischenisolierung des Farbstoffs, herzustellen.

Die Anwendungsform der wäßrigen Farbstoffpräparate ist insbesondere beim Färben  
oder Bedrucken von Papier bevorzugt. Die Herstellung einer stabilen, wäßig kon-  
15 zentrierten Färbepreparation kann auf allgemeine Weise erfolgen, durch Lösen des  
Farbstoffs in Wasser gegebenenfalls unter Zugabe eines oder mehrerer Hilfsmittel,  
z.B. einer hydrotropen Verbindung oder eines Stabilisators.

Die wäßrigen Farbstoffpräparationen enthalten im allgemeinen etwa 0,5 bis  
20 Gew.-% eines oder mehrerer Farbstoffe der Formel (I) und 80 bis 99,5 Gew.-%  
Wasser und/oder Lösungsmittel sowie gegebenenfalls weitere übliche Bestandteile.

Bevorzugte organische Lösungsmittel sind dabei Alkohole und deren Ether oder  
Ester, Carbonsäureamide, Harnstoffe, Sulfoxide und Sulfone, insbesondere solche  
25 mit Molekulargewichten <200 g/mol. Besonders geeignete Lösungsmittel sind bei-  
spielsweise: Methanol, Ethanol, Propanol; Ethylen-, Propylen-, Diethylen-, Thio-  
diethylen- und Dipropylen-glykol; Butandiol;  $\beta$ -Hydroxypropionitril, Pentamethylen-  
glykol, Ethylenglykolmonoethyl- und propylether, Ethylendiglykolmonoethylether,  
Triethylenglykolmonobutylether, Butylpolyglykol, Formamid, Triethylenglykol, 1,5-  
30 Pentandiol, 1,3,6-Hexantriol, Essigsäure-2-hydroxyethylester, Essigsäure-2(2'-  
hydroxy)-ethylester, Glycerin, Glykolacetat, 1,2-Dihydroxypropan, 1-Methoxy-2-

propanol, 2-Methoxy-1-propanol, N,N-Dimethylformamid, Pyrrolidon, N-Methyl-caprolactam, ε-Caprolactam, N-Methyl-caprolactam, Butyrolacton, Harnstoff, Tetramethylharnstoff, 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon, N,N'-Dimethylolpropylenharnstoff, Dimethylsulfoxid, Dimethylsulfon, Sulfolan, Isopropanol sowie Polyethylenglykol.

5

Als weitere für wäßrige Farbstoffpräparationen, insbesondere für Drucktinten übliche Zusätze kommen solche ionischen oder nichtionischen Stoffe in Frage, mit denen die Viskosität und/oder Oberflächenspannung in die für die Anwendung erforderlichen Bereiche eingestellt werden kann, wie beispielsweise anionische, kationische oder  
10 neutrale Tenside wie Dispergiermittel und Viskositätsregulatoren. Die Funktion von Viskositätsregulatoren kann beispielsweise von den organischen Lösungsmitteln übernommen werden.

Bevorzugt sind wäßrige Farbstoff-Präparationen, insbesondere Farbstoff-Lösungen,  
15 enthaltend

- 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 15 Gew.-% eines oder mehrerer Farbstoffe, wobei mindestens einer der Formel (I) oder einem Salz davon entspricht,  
20
- 50 bis 99,5 Gew.-%, insbesondere 85 bis 99 Gew.-% Wasser,
- 0 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0 bis 20 Gew.-% eines oder mehrere organische Lösungsmittel,  
25
- 0 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0 bis 10 Gew.-% die Viskosität und/oder die Oberflächenspannung beeinflussende Zusätze,

wobei sich die Summe der genannten Inhaltsstoffe vorzugsweise auf 100 Gew.-%  
30 ergänzt.

- Die wäßrigen Farbstoffpräparationen können durch Auflösen der Farbstoffsalze in Wasser oder aus den Kondensationslösungen, die gegebenenfalls einem Isomeren-  
austausch und/oder einer Entsalzung z.B. durch Druckpermeation unterworfen  
werden und/oder durch Zusatz eines oder mehrerer der obengenannten organischen  
5 Lösungsmitteln gegebenenfalls bei erhöhten Temperaturen (30 bis 100°C, ins-  
besondere 30 bis 50°C) und unter Zusatz von anorganischen und organischen Basen  
hergestellt werden; gegebenenfalls können zusätzlich noch übliche ionische oder  
nichtionische Zusatzstoffe verwendet werden, z.B. solche, mit denen die Viskosität  
erniedrigt und/oder die Oberflächenspannung erhöht werden können.
- 10 Anstelle der Salze von (I) können auch die entsprechenden freien Säuren in Kombi-  
nation mit mindestens äquimolaren Mengen der entsprechenden organischen oder  
organischen Basen eingesetzt werden.
- 15 Die erfindungsgemäßen wäßrigen Farbstoffpräparationen eignen sich weiterhin zur  
Herstellung von Drucktinten, die insbesondere auch als Aufzeichnungsflüssigkeiten  
nach der Ink-Jet-Methode eingesetzt werden können.
- 20 Weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher Drucktinten enthaltend mindestens  
einen Farbstoff (I) sowie deren Verwendung als Aufzeichnungsflüssigkeit für Ink-  
Jet-Aufzeichnungssysteme zur Erzeugung roter Drucke.
- 25 Unter der Ink-Jet-Methode des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Tintenstrahl-  
aufzeichnungsverfahren verstanden, bei dem die Tintentropfen auf das Substrat  
gespritzt werden. Die feinen Tintentröpfchen können durch unterschiedliche Verfah-  
ren erzeugt werden. Bevorzugt werden sie nach den allgemein bekannten Thermal-  
Jet, Bubble-Jet, Piezzo-Jet oder Ventil-Ink-Jet-Verfahren erzeugt.
- 30 Bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Farbstoffe in Form ihrer wäßrigen Prä-  
parationen, insbesondere ihrer Drucktinten als Aufzeichnungsflüssigkeit für Ink-Jet-  
Aufzeichnungssysteme ergeben sich folgende Vorteile: Die physikalischen Eigen-

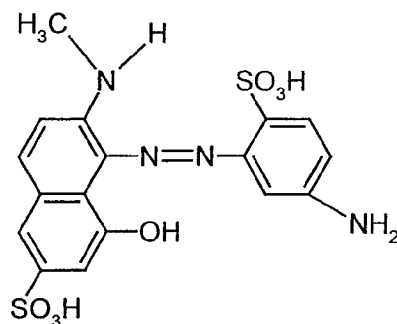
schaften, wie Viskosität, Oberflächenspannung und dergleichen, liegen in den geeigneten Bereichen; die Aufzeichnungsflüssigkeit verursacht keine Verstopfungen in feinen Abgabeöffnungen von Tintenstrahl-Aufzeichnungsvorrichtungen; sie liefert Bilder von hoher Dichte; bei der Lagerung kommt es in der Aufzeichnungsflüssigkeit nicht zu einer Veränderung von physikalischen physikalischen Eigenschaften und zur Ablagerung von festen Bestandteilen; die Aufzeichnungsflüssigkeit eignet sich zur Aufzeichnung auf verschiedenen Aufzeichnungsmedien ohne Beschränkungen hinsichtlich der Art der Aufzeichnungsmedien; schließlich fixiert die Aufzeichnungsflüssigkeit rasch und ergibt Bilder mit ausgezeichneter Wasserfestigkeit, Lichtechtheit, Abriebbeständigkeit und Auflösung.

Die folgenden Herstellungsbeispiele sollen die vorliegende Erfindung erläutern ohne sie jedoch darauf zu beschränken. In den Beispielen bedeuten Teile stets Gewichtsteile, falls nichts anderes angegeben ist.

Die mit den erfindungsgemäßen Farbstoffen erhaltenen Färbungen bzw. Drucke, insbesondere die Drucke, die nach der Ink-Jet-Methode auf Papier erhalten wurden, weisen hervorragende Naßechtheiten auf.

**Beispiele****Beispiel 1**

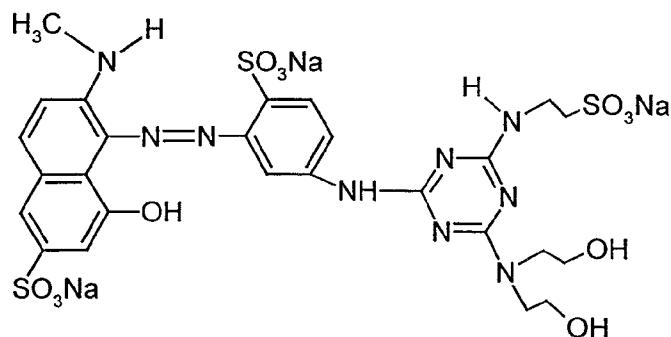
5      45,2 g der Verbindung der Formel



10      werden mit Hilfe von Soda in 1000 ml Wasser neutral gelöst. Nach Zugabe von 19 g 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin wird der Ansatz bei 0 - 5°C gerührt, wobei der pH-Wert durch Zugabe von Soda-Lösung bei 7,5 gehalten wird. Nach Beendigung der Kondensation werden 13 g Taurin zugesetzt; der Ansatz wird auf 40°C erwärmt, dabei wird der pH-Wert durch Zugabe von Soda-Lösung bei 7,5 - 8 gehalten. Nach Beendigung der zweiten Kondensation werden 11 g Diethanolamin zugesetzt; der

15      Ansatz wird zum Sieden erhitzt bis die dritte Kondensation beendet ist.

Die resultierende Lösung des Farbstoffes der Formel



wird in einer Druckpermeationsanlage weitgehend entsalzt und am Ende aufkonzentriert, bis der  $E_1^1$ -Wert des Absorptionsmaximums 40 ist ( $\lambda_{\max} = 537 \text{ nm}$ ).

$E_1^1$ -Wert: normierte Extinktion einer 1 %igen Lösung (Wasser) bei einer Schichtdicke von 1 cm.

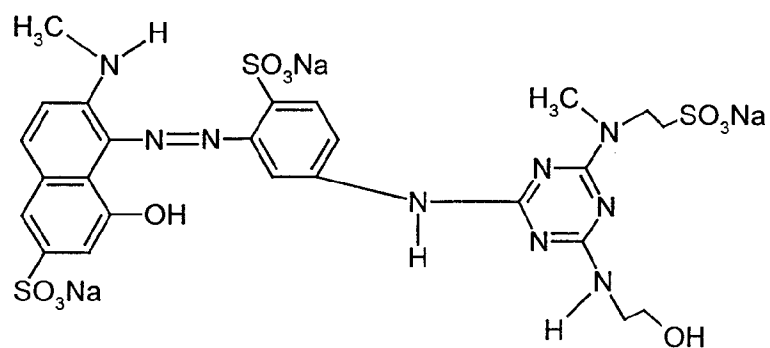
### **Beispiel 2**

10 g der konzentrierten Lösung aus Beispiel 1 werden mit 70 g Wasser und 20 g 1,5-Pentandiol verrührt. Man erhält eine Tinte, die beim Verdrucken mit einem handelsüblichen Ink-Jet-Drucker rote, brillante, lichtechte Aufzeichnungen auf handelsüblichen Papieren liefert.

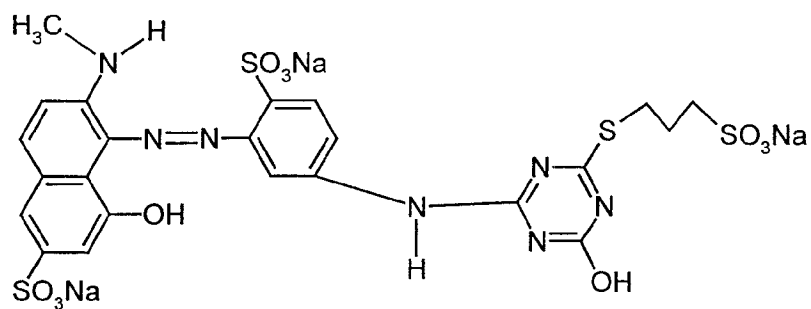
In der folgenden Tabelle sind weitere Farbstoffe aufgeführt, zu deren Herstellung die angegebenen Verbindungen für die zweite und dritte Kondensation an 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin eingesetzt werden.

Beispiel	2. Kondensation	3. Kondensation
3	N-Methyltaurin	Ethanolamin
4	3-Mercaptopropansulfonsäure	Natronlauge
5	o-Anthranilsäure	Natronlauge
6	Metanilsäure	Morpholin
7	3-Mercaptopropansulfonsäure	Diethanolamin

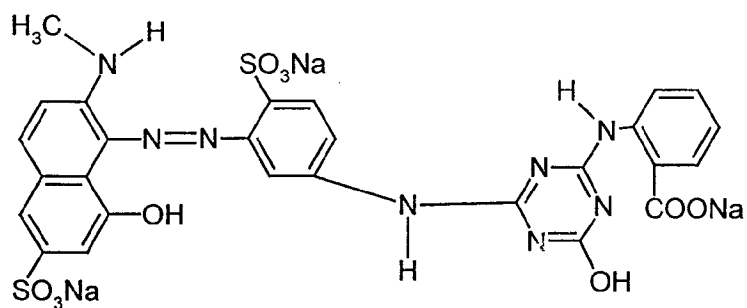
Die resultierenden Lösungen enthalten die Farbstoffe der Formeln



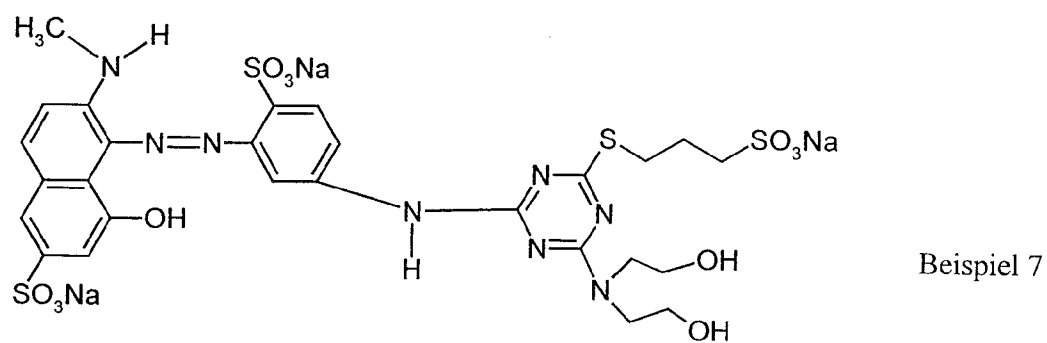
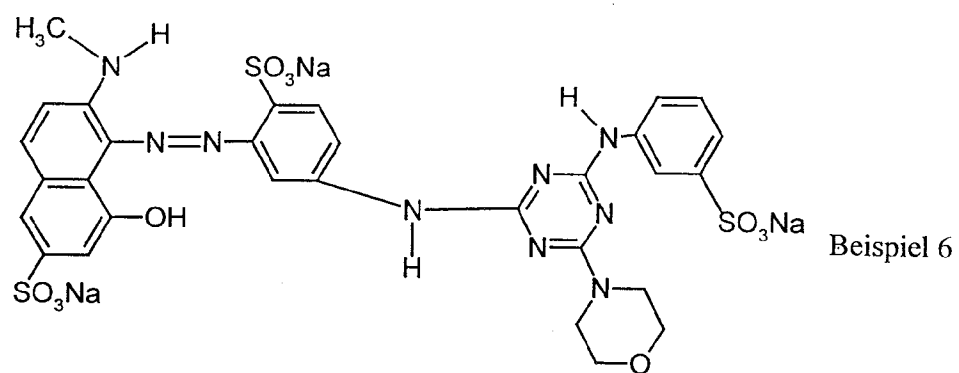
Beispiel 3



Beispiel 4



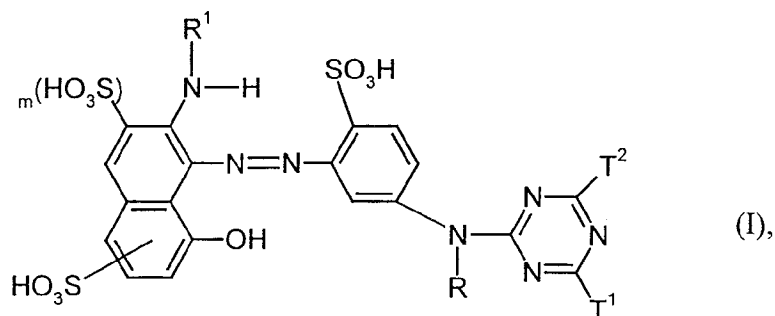
Beispiel 5





Patentansprüche

1. Verbindungen, die in Form ihrer freien Säure die Formel (I) besitzen



5

worin

R für Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl steht,

10 R<sup>1</sup> gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl bedeutet,

m 0 oder 1 bedeutet und

15 T<sup>1</sup> und T<sup>2</sup> unabhängig voneinander für OR<sup>5</sup>, NR<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> oder SR<sup>8</sup> stehen,

worin

20 R<sup>5</sup> und R<sup>8</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, durch Sulfo, Carboxy, und/oder Di-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alkylamino substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Sulfo, F, Br und/oder Cl substituiertes Phenyl bedeuten,

R<sup>6</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder gegebenenfalls durch Sulfo, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy, Amino oder mono- oder disubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl-amino substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl bedeutet,

5 R<sup>7</sup> unabhängig von R<sup>6</sup> die Bedeutung von R<sup>6</sup> besitzt oder gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Carboxy, Sulfo, F, Cl und/oder Br substituiertes Phenyl oder Naphthyl bedeutet oder

10 R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen Morpholinrest oder einen gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Aminoalkyl substituierten Piperazinrest bilden.

15 2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

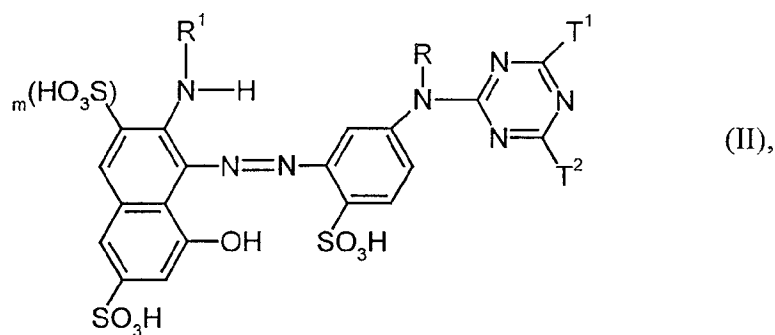
R für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl steht,

R<sup>1</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Aminoalkyl, insbesondere durch NR<sup>3</sup>R<sup>4</sup> substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeutet, worin

20 R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl und C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl stehen, oder gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, COOH, SO<sub>3</sub>H, F, Cl und/oder Br substituiertes Phenyl bedeuten und

25 T<sup>1</sup> und T<sup>2</sup> die oben angegebene Bedeutung besitzen.

3. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie der Formel (II) entsprechen



worin

R, R<sup>1</sup>, T<sup>1</sup>, T<sup>2</sup> und m die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

5

4. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

R<sup>1</sup> CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OH, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>SO<sub>3</sub>H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>COOH, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>COOH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH oder C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bedeutet,

10

R CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> oder C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH bedeutet,

R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, CH<sub>3</sub> oder C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH bedeuten,

15

R<sup>5</sup> sich von folgenden Verbindungen HOR<sup>5</sup> ableitet: Ethylenglykol, Isethionsäure (2-Hydroxyethansulfonsäure) oder Wasser,

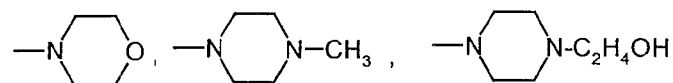
R<sup>6</sup> Wasserstoff, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub> oder C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OH bedeutet,

20

R<sup>7</sup> Wasserstoff, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>COOH, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>SO<sub>3</sub>H, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>COOH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H oder C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH bedeutet oder

25

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen Rest der Formel



oder  $\text{---N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N-C}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \end{array} \text{---}$  bilden,

5

R<sup>8</sup> sich von folgenden Thiolen HSR<sup>8</sup> ableitet: 2-Mercaptoethanol oder 3-Mercapto-1-propansulfonsäure,

R<sup>9</sup> Wasserstoff, CH<sub>3</sub> oder C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH bedeutet und,

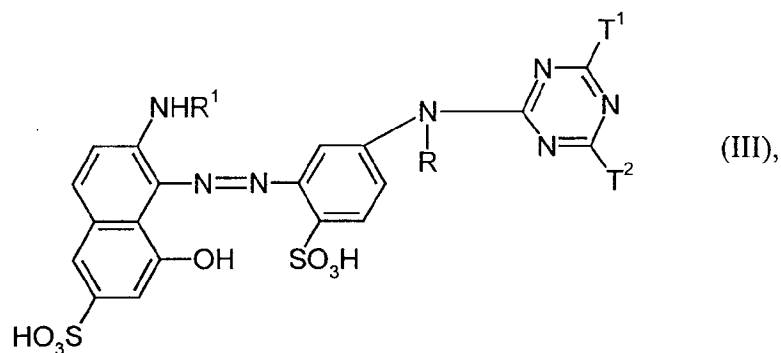
10

T<sup>1</sup> und T<sup>2</sup> sich unabhängig voneinander von folgenden Aminen T<sup>1</sup>H bzw. T<sup>2</sup>H ableiten:

2-Aminoethanol, 2-Methylaminoethanol, 1-Amino-2-propanol, 2-Amino-1-propanol, Diethanolamin, Taurin, N-Methyltaurin, Glycin, 3-Aminopropansäure, 3-Dimethylamino-1-propylamin, N-2-Hydroxyethyl-piperazin, N-2-Aminoethylpiperazin, Morpholin, Anilin, Orthanilsäure, Methanilsäure, Sulfanilsäure, Anthranilsäure, 3-Aminobenzoessäure, 4-Aminobenzoessäure oder Ammoniak.

15

20 5. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie der Formel (III) entsprechen



worin

5 R Wasserstoff, CH<sub>3</sub> oder C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> bedeutet,

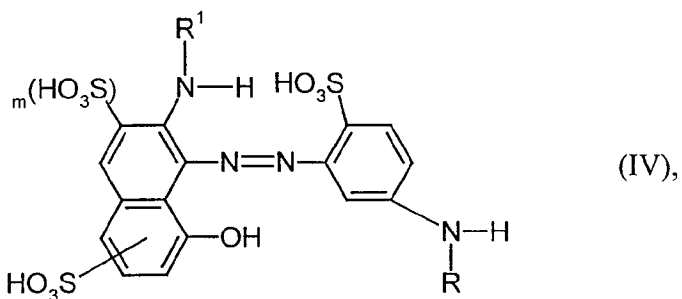
R<sup>1</sup> für CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> oder C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> steht und

10 T<sup>1</sup> und T<sup>2</sup> die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, vorzugsweise  
für OH, NH<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH, N(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH)<sub>2</sub>, NHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H oder  
CH<sub>2</sub>NC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H stehen.

6. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Form  
ihrer Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze vorliegen.

15

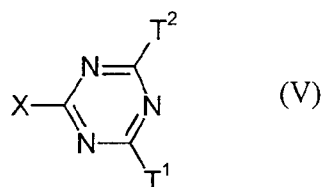
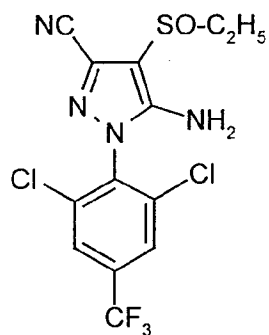
7. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen gemäß Anspruch 1, das dadurch  
gekennzeichnet ist, daß man Verbindungen der Formel (IV)



20

worin

R, R<sup>1</sup> und m die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,  
mit Verbindungen der Formel (V)



5

umsetzt, worin

X für Cl oder F steht oder

10 mit 2,4,6-Trifluor- oder 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazinen umgesetzt und in diesen Umsetzungsprodukten in 4- und/oder 6-Stellung noch befindliche Fluor- bzw. Chloratome durch Umsetzung mit Verbindungen HT<sup>1</sup> und HT<sup>2</sup> in beliebiger Reihenfolge, wobei T<sup>1</sup> und T<sup>2</sup> die obige Bedeutung haben, austauscht.

15 8. Wäßrige Farbstoff-Präparationen, insbesondere Farbstoff-Lösungen, enthaltend

20 - 0,5 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer Farbstoffe, wobei mindestens einer davon der Verbindung des Anspruchs 1 oder einem Salz davon entspricht,

- 50 bis 99,5 Gew.-% Wasser,

- 0 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer organische Lösungsmittel,
  - 0 bis 30 Gew.-% die Viskosität und/oder die Oberflächenspannung beeinflussende Zusätze.
- 5
9. Drucktinten enthaltend mindestens einen Farbstoff, der einer Verbindung gemäß Anspruch 1 entspricht.
- 10 10. Verwendung der Verbindungen des Anspruchs 1 zum Färben und Bedrucken zu hydroxy- und/oder amidgruppenhaltigen Substraten, insbesondere zum Bedrucken von Papier nach der Ink-Jet-Methode.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 99/09554

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09B43/16 C09D11/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09B C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 755 984 A (ILFORD AG) 29 January 1997 (1997-01-29) cited in the application page 11; claims 1,12,14-16 -----	1-10
A	EP 0 794 233 A (CIBA GEIGY AG) 10 September 1997 (1997-09-10) claims 1,12; examples 10,13,15,16,35,38,40,41 -----	1-10
A	WO 96 24636 A (ILFORD AG ;BAETTIG KURT (CH); JAN GERALD (CH); MATTHEWS RICHARD NO) 15 August 1996 (1996-08-15) Compounds 200,201 claims ----- -/-	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 March 2000

Date of mailing of the international search report

12/04/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Ginoux, C



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter nal Application No  
PCT/EP 99/09554

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DE 30 22 927 A (SANDOZ AG)  22 January 1981 (1981-01-22)  Page 24, Naphthalinreste K8-K10  example 12</p>	1-10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/09554

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0755984	A	29-01-1997	DE 69600265 D DE 69600265 T JP 9217018 A US 5721344 A US 5844100 A	04-06-1998 03-12-1998 19-08-1997 24-02-1998 01-12-1998
EP 0794233	A	10-09-1997	US 5859216 A	12-01-1999
WO 9624636	A	15-08-1996	DE 69605156 D EP 0754207 A JP 10504856 T US 5824785 A	23-12-1999 22-01-1997 12-05-1998 20-10-1998
DE 3022927	A	22-01-1981	WO 8100111 A FR 2459821 A GB 2053261 A,B JP 56008460 A	22-01-1981 16-01-1981 04-02-1981 28-01-1981

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte. onales Aktenzeichen

PCT/EP 99/09554

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C09B43/16 C09D11/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C09B C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 755 984 A (ILFORD AG) 29. Januar 1997 (1997-01-29) in der Anmeldung erwähnt Seite 11; Ansprüche 1,12,14-16 ---	1-10
A	EP 0 794 233 A (CIBA GEIGY AG) 10. September 1997 (1997-09-10) Ansprüche 1,12; Beispiele 10,13,15,16,35,38,40,41 ---	1-10
A	WO 96 24636 A (ILFORD AG ;BAETTIG KURT (CH); JAN GERALD (CH); MATTHEWS RICHARD NO) 15. August 1996 (1996-08-15) Verbindungen 200,201 Ansprüche --- -/-	1-10

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindeterischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindeterischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"g" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

31. März 2000

Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts

12/04/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

Ginoux, C

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Abkürzungszeichen

PCT/EP 99/09554

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DE 30 22 927 A (SANDOZ AG)  22. Januar 1981 (1981-01-22)  Seite 24, Naphthalinreste K8-K10  Beispiel 12</p> <p>-----</p>	1-10

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/09554

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0755984	A	29-01-1997	DE	69600265 D	04-06-1998
			DE	69600265 T	03-12-1998
			JP	9217018 A	19-08-1997
			US	5721344 A	24-02-1998
			US	5844100 A	01-12-1998
EP 0794233	A	10-09-1997	US	5859216 A	12-01-1999
WO 9624636	A	15-08-1996	DE	69605156 D	23-12-1999
			EP	0754207 A	22-01-1997
			JP	10504856 T	12-05-1998
			US	5824785 A	20-10-1998
DE 3022927	A	22-01-1981	WO	8100111 A	22-01-1981
			FR	2459821 A	16-01-1981
			GB	2053261 A,B	04-02-1981
			JP	56008460 A	28-01-1981